



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08G 63/80, 63/88	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/01484 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Januar 1994 (20.01.94)		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH93/00157 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juni 1993 (18.06.93) (30) Prioritätsdaten: 2131/92-2 6. Juli 1992 (06.07.92) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BUEHLER AG [CH/CH]; CH-9240 Uzwil (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KAEGI, Werner [CH/CH]; Burgstrasse 27, CH-7012 Felsberg (CH). RUF, Arthur [CH/CH]; Zimikerriet 8, CH-8603 Schwerzenbach (CH). BOLLER, Edwin [CH/CH]; Ochsenweldstr. 4, CH-9240 Uzwil (CH). (74) Anwalt: FROMMHOLD, Joachim; Buehler AG, Patentabteilung, CH-9240 Uzwil (CH).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH93/00157 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juni 1993 (18.06.93) (30) Prioritätsdaten: 2131/92-2 6. Juli 1992 (06.07.92) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BUEHLER AG [CH/CH]; CH-9240 Uzwil (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KAEGI, Werner [CH/CH]; Burgstrasse 27, CH-7012 Felsberg (CH). RUF, Arthur [CH/CH]; Zimikerriet 8, CH-8603 Schwerzenbach (CH). BOLLER, Edwin [CH/CH]; Ochsenweldstr. 4, CH-9240 Uzwil (CH). (74) Anwalt: FROMMHOLD, Joachim; Buehler AG, Patentabteilung, CH-9240 Uzwil (CH).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH93/00157 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juni 1993 (18.06.93) (30) Prioritätsdaten: 2131/92-2 6. Juli 1992 (06.07.92) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BUEHLER AG [CH/CH]; CH-9240 Uzwil (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KAEGI, Werner [CH/CH]; Burgstrasse 27, CH-7012 Felsberg (CH). RUF, Arthur [CH/CH]; Zimikerriet 8, CH-8603 Schwerzenbach (CH). BOLLER, Edwin [CH/CH]; Ochsenweldstr. 4, CH-9240 Uzwil (CH). (74) Anwalt: FROMMHOLD, Joachim; Buehler AG, Patentabteilung, CH-9240 Uzwil (CH).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: METHOD OF REDUCING THE YELLOWNESS INDEX OF POST-CONDENSED POLYESTER GRANULES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUKTION DES GELBWERTES VON NACHKONDENSIERTEM POLYESTERGRANULAT (57) Abstract The invention concerns a method of reducing the yellowness index of post-condensed polyester granules (intended for drink bottles, for instance). The invention calls for the crystallization of the polyester material (copolyester or homo-PET) to be carried out at temperatures of less than 145 °C. The subsequent thermal treatment at much higher temperatures (solid-phase post-condensation) is carried out using the usual equipment. Compared to crystallization at higher temperatures, there is a drastic reduction in the yellowness index of the end product of the solid-phase process. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion des Gelbwertes von nachkondensiertem Polyestergranulat (z.B. für Getränkeflaschen). Erfindungsgemäss erfolgt die Kristallisation des Polyestermaterials (Copolyester oder Homo-PET) bei Temperaturen von weniger als 145 °C. Die nachfolgende thermische Behandlung bei weit höheren Temperaturen (Festphasennachkondensation) erfolgt mit den bekannten Nachkondensationseinrichtungen. Im Vergleich zur Kristallisation bei höheren Temperaturen tritt eine drastische Reduktion des Gelbwertes bis zum Endprodukt des Festphasenprozesses auf.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Reduktion des Gelbwertes von
nachkondensiertem Polyestergranulat

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion des Gelbwertes von nachkondensiertem Polyestergranulat z.B. Copolyester oder Homo-PET für Flaschengranulat und anderes.

10 Polyethylenterephthalat (PET) oder darauf basierende Copolyester werden aufgrund ihrer ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften in wachsendem Umfang für die Herstellung von Flaschen und Behältern, insb. für kohlensäurehaltige Getränke eingesetzt. Das sogenannte Flaschengranulat muss ein hohes Molekulargewicht (Intrinsic-Viskosität) und eine hohe Reinheit
15 (geringste Acetaldehydanteile) aufweisen. Diese Eigenschaften sind erst durch eine thermische Nachbehandlung des Polyesters in fester Phase erreichbar. Eine dritte Anforderung betrifft das Aussehen einer solcher Flasche. Sie soll klar, transparent und farblos wie reines Glas sein und darf keine Gelbtöne aufweisen, wie sie z.B. durch thermooxidative Nebenreaktionen beim
20 Herstellungsprozess des Polyesters auftreten kann. Die Farbe des Flaschengranulates stellt somit für den Granulat-, wie für den Flaschenhersteller ein Qualitätskriterium dar. Analog sind auch die Anforderungen an Film- und Foliengranulat.

25 Zu den Ursachen und Möglichkeiten der Veränderung einer Gelbtönung sind in der Fachliteratur diverse Angaben und Lösungsansätze zu finden. So wird angenommen, dass die Verfärbung auf das thermische Abbauprodukt Acetaldehyd zurückzuführen sein könnte, (siehe E.P. Goodings (Thermal Degradation) of
30 Polyethylene Terephthalat, Soc. Chem.Ind., London, Monogr. No. 13, 1961, S. 211-228, insb. S. 220).

35 Andererseits soll auch Sauerstoff zu einer Verfärbung führen und H. Zimmermann (Faserforschung und Textiltechnik 17, 228 (1964) und 16, 282 (1965)) konnte nachweisen, dass ungesättigte farbgebende Moleküle aus Polyvinylestern gebildet werden.

40 L.H. Buxbaum (Angewandte Chemie, 80. Jahrgang, 1968, Nr. 6, Seiten 225 bis 233) hat in Untersuchungen festgestellt, dass

beide vorher genannten Reaktionen an der Farbbildung beteiligt sind. Die chromophoren Substanzen, die beim Abbau zu einer Gelbverfärbung führen, seien aber sehr schwierig zu isolieren. Neben dem thermischen Abbau erwähnt auch Buxbaum als zweiten Mechanismus den oxidativen Abbau durch Sauerstoff als Grund für eine Verfärbung.

In der DE-OS 25 59 290 wurde der Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Stickstoff bei der Festphasenpolykondensation von PET in Bezug auf die Farbe des Granulates quantitativ untersucht. Wie aus der Tabelle 5 dieser DE-OS ersichtlich ist, nimmt der Gelbindex bei Sauerstoffkonzentrationen von über 10 ppm deutlich zu. Dies bestätigt die Anforderung, für solche Prozesse ein möglichst sauerstofffreies Inertgas zu verwenden.

Die thermische Verfärbung wird von J. Rüter (Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, 1980, Band 19, Seite 67) mit der Bildung von Vinylesterendgruppen durch Esterpyrolyse (Molekülkettenspaltung) erklärt. Diese Endgruppen stellen eine Zwischenstufe bei der Acetaldehydbildung dar.

Um die thermische Beanspruchung in Grenzen zu halten, werden bei der Polyesterherstellung der flüssigen Reaktionsmasse Katalysatoren zur Reaktionsbeschleunigung homogen zugesetzt. Durch weitere Additive werden anschliessend gewisse Katalysatoren wieder desaktiviert, sowie der Polyester gegen thermooxidativen Abbau stabilisiert. Eine ganze Reihe bekannter Additive dieser Art sind in der deutschen Patentschrift 27 15 932 beschrieben, z.B. Manganacetat und Antimontrioxid als Katalysatoren bzw. Phosphorsäure oder Triphenylphosphat als Inhibitoren/Stabilisatoren. Nach dieser Rezeptur hergestellter Polyester hat in der Regel eine leicht gelblich-graue Eigenfarbe, die bei den vorgenannten Artikeln nicht gewünscht ist.

Durch additive Farbmischung (Komplementärfarben) ist ebenfalls eine Neutralisierung möglich, so durch ein zusätzliches Additiv mit Blautönungseffekt. Diese Eigenschaften besitzen Kobaltverbindungen, wie das bevorzugt eingesetzte Kobaltacetat. Eine solche Polyesterrezeptur ist im US-Patent 4 499 226 be-

schrieben. Kobalt ist zudem katalytisch aktiv (vgl. US-Patent 4 499 226 und deutsches Patent 27 15 932), aber teurer als Antimon.

5 Als Alternative zu Kobalt ist auch die Verwendung von kleinsten Mengen eines in der Polyesterschmelze löslichen blauen Spezialfarbstoffes möglich (siehe EP-Patentanmeldung 0 102 913, Tabelle 1). Die Hinzufügung eines solchen Additivs bei der Polyesterherstellung ist aber auf jeden Fall mit zusätzlichen
10 Rohstoff-, Handling- und Apparatekosten verbunden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, unter teilweiser Vereinfachung des geschilderten Standes der Technik eine Reduktion des Gelbwertes von nachkondensiertem Polyestergranulat durch Verbesserung der Festphasenbehandlung zu erreichen.
15

Die erfindungsgemässe Aufgabenstellung konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass das zunächst amorphe Polyestermaterial bei sehr niedriger Temperatur von weniger als
20 145°C, vorzugsweise bei 105 bis 125°C kristallisiert wird. Die dabei erreichte unerwartete Reduktion des Gelbwertes bleibt während der anschliessenden, bei weit höherer Temperatur durchgeführten Festphasennachkondensation erstaunlicherweise bis zum Endprodukt dieser Behandlung erhalten.

25 Aufgrund des bekannten Wissens war nicht vorherzusehen, dass dieses Vorgehen die erfindungsgemässe Wirkung zeitigt und ausserdem in der Praxis problemlos durchführbar ist. Was die Farbe von festphasenbehandeltem Polyester betrifft, ist bis heute die
30 Meinung verbreitet, die Endfarbe setze sich einzig aus der amorphen Anfangsfarbe (abhängig von Rezeptur und Polykondensationsbedingungen der Schmelze) sowie einem Beitrag durch thermooxidative Schädigung bei der thermischen Festphasenbehandlung zusammen. Um diese Schädigung möglichst gering zu
35 halten, wird es in Bezug auf die Nachkondensation zum Teil für erforderlich gehalten, sogar die Kristallisation, selbst wenn sie im üblichen Temperaturbereich von 150 bis 180°C stattfindet, unter Einsatz von Inertgas (z.B. Stickstoff) durchzuführen.

Eigene Versuche in diesem Temperaturbereich mit Luft bzw. Stickstoff mit einer Kristallisationszeit von jeweils einer halben Stunde, zeigten bei einem typischen PET-Flaschenrohgranulat (-3,5 mol-% Diethylenglykol) weder einen signifikanten Temperatur- noch Sauerstoffeinfluss auf die Granulatfarbe. Die Versuchsergebnisse lassen jedenfalls keinen Einfluss erkennen.

Tab.1: Farbwert b^* von PET-Granulat bei Kristallisation in Luft- und Stickstoffatmosphäre (b^* -amorph = 0,16)

Gas	Temperatur	150°C	160°C	180°C
Luft		-0,07	0,01	0,00
N ₂		-0,04	-0,13	-0,15

Die b^* -Werte aus Tab. 1 beziehen sich auf das internationale Standard-Farbmess-System CIE- L^* , a^* , b^* . Die drei Werte sind Koordinaten in einem dreidimensionalen Farbraum und bedeuten Helligkeit (L^*), grün-roter Farbton (a^*) und blau-gelber Farbton (b^*). Letzterer Wert ist der wichtigste für die Granulatbeurteilung; dabei ist Null der neutrale Punkt, positive Werte entsprechen einer Gelbtönung und negative Werte einer Blautönung. Für die Messung der Reflexion wurde die CIE-Normlichtart D65/10 (Tageslicht mit Ultraviolettanteil) für den 10°-Normalbeobachter verwendet. Die Genauigkeit der Messung an den Granulatproben war $\pm 0,10$ Farbeinheiten. Im Vergleich dazu vermag das menschliche Auge kleinere Unterschiede als ungefähr 0,5 Einheiten nicht mehr wahrzunehmen.

Bei tieferen Temperaturen kann folglich der Luftsauerstoff erst recht keine negative Wirkung haben. Der tiefe Temperaturbereich unterhalb von 150°C wurde jedoch bisher für die praktische Anwendung nicht in Betracht gezogen, weil bis jetzt lediglich bekannt war, dass dann die Kristallisation mehr Zeit benötigt und die Klebrigkeitsphase länger andauert. Diese Temperatur-

abhängigkeit lässt sich mittels der Halbwertszeit der Hauptkristallisation darstellen, wie sie z.B. in H.G. Zachmann, H.A. Stuart (Makromolekulare Chemie 41 (1960), Seite 131ff, insbesondere Seite 137, Abb. 2) zu finden ist. Aus dem bekannten Stand der Technik kann nicht daraus geschlossen werden, dass tiefe Temperaturen einen Farbvorteil bringen könnten, zumal sich an die Kristallisation als erstem Schritt der Festphasenbehandlung noch die bei Temperaturen von im Regelfall mehr als 200°C durchgeführte Festphasenpolykondensation mit mehrstündiger Verweilzeit anschliesst. Mit Analogie zum Gesamtfestphasenprozess heisst es in der letztgenannten Publikation (Seite 141), dass es für den am Ende erzielten Kristallisationsgrad keine Rolle spiele, ob die Kristallisation bei der gleichen oder bei tieferer Temperatur in Bezug auf eine höhere Endtemperatur stattgefunden habe. Noch weiter geht die Aussage von F.Schultze-Gebhardt (Angewandte Makromolekularchemie 98 (1981), Seite 63ff), wo es heisst, dass bei einer Thermofixierung bei höherer Temperatur das "Gedächtnis" eines partiell kristallinen Körpers an den vorherigen Zustand ausgelöscht werde.

Demgegenüber zeigt es sich jedoch bei der erfindungsgemässen Lösung völlig überraschend, dass der Farbvorteil (Farbwert bis in den blauen Bereich hinein) bei den tiefen, erfindungsgemässen Kristallisationstemperaturen parallel zu den übrigen Veränderungen bei der Hochtemperaturbehandlung bis ins Endprodukt erhalten blieb. Die erste Stufe der Behandlung ist dabei mit Luft möglich, was einfacher und billiger als Inertgas ist.

Kennzeichnend für das erfindungsgemässe Verfahren ist die ungewöhnlich niedrige Temperatur der ersten Behandlungsstufe (Kristallisation), d.h. eine Kristallisationstemperatur von weniger als 145°C, vorzugsweise 105 bis 125°C. Angepasst an die dabei langsamere Kristallisationsgeschwindigkeit muss die Behandlungszeit ausreichend lang gewählt werden, um in asymptotischer Annäherung einen etwa konstanten und diesem Temperaturniveau entsprechenden Kristallisationsendwert (gemessen mit der Dichte) zu erreichen (ca. 0,5 bis 1 Stunde). Der überraschend gefundene Vorteil des erfindungsgemässen Vorgehens besteht in

einer signifikant besseren Farbe (Reduktion des Gelbwertes des Endproduktes im Vergleich zum bisher bekannten Verfahrensablauf mit höheren Kristallisationstemperaturen). Der Kristallisation folgt eine an sich bekannte Festphasennachkondensation und die abschliessende Kühlung des Polyestergranulats.

Das Verfahren kann absatzweise (batchweise) oder kontinuierlich durchgeführt werden. An die Gaszusammensetzung wird lediglich die Anforderung gestellt, dass keine oxidative Schädigung auftreten darf. Somit wird bei höheren Temperaturen mit möglichst sauerstofffreien Inertgasen (in der Regel Stickstoff) oder im Fall eines Batchapparates auch mit Vakuum gearbeitet.

Die Kristallisation kann gemäss der vorliegenden Erfindung aber ohne Nachteil für die Granulatfarbe auch mit Luft durchgeführt werden. Als besonders gut geeignet für die produktionsmässige Durchführung des Verfahrens hat sich das kontinuierliche System der Firma Bühler erwiesen, das trotz der bekannten Klebrigkeitstendenz von Polyester ohne mechanisch bewegte Röhrelemente auskommt, und bei solchen Temperaturverhältnissen (Kristallisationstemperatur viel kleiner als Nachkondensationstemperatur) noch problemlos funktioniert, was an sich nicht zu erwarten war.

Bezogen auf die beschriebene Erfindung sollen unter Polyester in erster Linie Polyethylenterrephthalat (PET) und auf PET basierende Copolyester verstanden werden. Als CO-Komponenten kommen sämtliche Diol- und Dicarbonsäureverbindungen in Frage. Bei den Diolen sind dies vor allem neben der Hauptkomponente Ethylenglykol, Alkylenglykole wie Diethylen-, 1,3-Propylen- oder 1,4-Butylenglykol sowie Cykloalkandiole wie Cyklohexan-1,4-diol oder Cyklohexan-1,4-dimethylol. Bei den Dicarbonsäuren handelt es sich neben der Hauptkomponente Terephthalsäure vor allem um Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-Dicarbonsäure sowie Adipin- und Sebazinsäure. Selbstverständlich sind auch Gemische hiervon sowie geringe Anteile multifunktionaler Alkohole und Carbonsäuren möglich. Ebenso organische oder anorganische Zusätze.

Die Wirkung des erfindungsgemässen Verfahrens kommt natürlich dann am stärksten zur Geltung, wenn der Polyester wenig oder gar keine Farbstoffe oder Farbpigmente wie z.B. das Mattierungsmittel Titandioxid enthält. Die Korngeometrie des Polyesters kann von grobem Pulver bis zu verschiedenen Granulat- oder Schnitzelformen reichen.

Weitere Einzelheiten der Erfindung ergeben sich anhand des in den nachfolgenden Figuren dargestellten Ausführungsbeispiels. Es zeigen:

- Fig. 1 das Blockschema des erfindungsgemässen Verfahrens;
 Fig. 2 Farbwerte in den einzelnen Behandlungsstufen in Abhängigkeit verschiedener Kristallisationstemperaturen;
 Fig. 3 Farbwertverhältnisse des nachkondensierten Endproduktes.

Anhand einer Versuchsserie (Tabelle 2, Nr. 1 bis 8) wurde der ganze Kristallisationstemperaturbereich von 180°C bis auf 110°C untersucht. Hierzu wurde das PET-Rohgranulat von Tab. 1 mit 3,5 mol-% Diethylenglykol verwendet. Die Anfangswerte des amorphen Rohmaterials waren:

- Farbwert gelb-blau $b^* = 0,16$
- Dichte $\bar{\rho} = 1,336 \text{ g/cm}^3$ (entsprechend einem Kristallinitätsgrad von 0,9 Gew.-%)
- Intrinsic-Viskosität I.V. = 0,65 dl/g.

Der Kristallinitätsgrad wurde aus der gemessenen Dichte mit der bekannten Gleichung

$$K = \frac{\bar{\rho}}{\rho_c} \cdot \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

berechnet. Dabei ist

- K = gewichtsbezogener, kristalliner Anteil
- $\bar{\rho}$ = gemessene, mittlere Polymerdichte eines Granulatkornes
- ρ_a = Dichte von völlig amorphen Polymer
- ρ_c = Dichte von 100% kristallinem Polymer (theoretischer Wert).

Für die Grenzwerte von PET (bei 20°C) gilt:

- 5 - $\rho_a = 1,335 \text{ g/cm}^3$
 - $\rho_c = 1,455 \text{ g/cm}^3$

Angaben gemäss Polymer-Handbook, 2nd Edition, 1975, Wiley Interscience.

- 10 Die Intrinsic-Viskosität als Mass für das Molekulargewicht wurde über die relative Lösungsviskosität R.V. anhand der DIN 53728 (Teil 3, Januar 1985) ermittelt.

- 15 Das Lösungsmittel ist dabei eine Mischung aus gleichen Massenanteilen Phenol und 1,2-Dichlorbenzol. Der Polyester wird darin in einer Konzentration von $c = 0,5 \text{ g/dl}$ Lösung aufgelöst. Die relative Viskosität R.V. ist das Verhältnis der Viskosität der Lösung zu derjenigen des reinen Lösungsmittels. Anschliessend erfolgte die Umrechnung auf I.V. mit der Gleichung von Huggins und dem Konstantwert $K_H = 0,35$, d.h.
- 20

$$\text{I.V.} = \frac{\sqrt{1 + 4 K_H (R.V. - 1)} - 1}{2 K_H \cdot c} = \frac{\sqrt{1 + 1.4 (R.V. - 1)} - 1}{0,35} \quad (\text{in dl/g}).$$

- 25 Für die Versuchsdurchführung wurden kleine Batch-Apparaturen benutzt, welche die Kriterien von sogenannten Differentialreaktoren entsprechen, was bedeutet, dass die Behandlungsbedingungen an jedem Ort des Reaktors bzw. für jedes Granulatkorn gleich sind und somit der Einfluss dieser Bedingungen auf die Materialeigenschaften als Funktion der Zeit
- 30 verfolgt werden kann.

- 35 Für die Kristallisation wurde ein luftbetriebenes pulsierendes Wirbelbett verwendet, wobei die Behandlungsdauer bei allen Varianten 0,5 Stunden betrug, was auch bei der niedrigsten untersuchten Temperatur gerade noch ausreichte, um den Endwert der Hauptkristallisation zu erreichen. Das kristallisierte Granulat wurde nachher jeweils in einem kleinen, von Stickstoff durchströmten Festbettreaktor unter immer gleichen Bedingungen

(Temperatur 215°C; Behandlungszeit 7 Std.) nachkondensiert, was in allen Fällen ein Endprodukt mit der üblichen Intrinsic-Viskosität für Flaschen (I.V. = $0,82 \pm 0,01$ dl/g) und einer Dichte ρ von $1,401 \pm 0,001$ g/cm³ (entsprechend einem Kristallitätsgrad von $57,1 \pm 0,8$ Gew-%) ergab. In der nachfolgenden

5 Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Farb- und Dichtemessungen zusammengefasst.

Tabelle 2

10

Nr.	Kristall-Temp. T _k (°C)	Eigenschaften nach Kristallisation			b* nach SSP-Behandl (215°C, 7h)
		ρ (g/cm ³)	K (Gew.-%)	b* (D65/10)	
15	1 160	1,387	45,5	0,00	2,48
	2 170	1,385	43,8	-0,03	2,43
	3 160	1,383	42,1	0,01	2,41
	4 150	1,380	39,5	-0,07	2,35
	5 140	1,379	38,7	-0,23	2,20
20	6 130	1,377	37,0	-1,28	1,69
	7 120	1,375	35,3	-1,94	1,11
	8 110	1,373	33,6	-2,64	0,47

Zur besseren Veranschaulichung der Resultate wurden die Daten aus der Tabelle 2 in den Figuren 2 und 3 auf verschiedene Art graphisch dargestellt. Im Diagramm der Fig. 2 ist zu erkennen, dass im erfindungsgemässen Bereich für die Kristallisationstemperatur der Farbwert b* mit tiefer werdender Temperatur stark abnimmt. Entgegen der Erwartung steigt dieser Wert b*

30 durch die anschliessende (identische) SSP-Behandlung (SSP = solid state Polycondensation) aber nicht auf einen konstanten Endwert an, sondern während der Hochtemperaturbehandlung verschiebt sich der Wert b* immer mit ungefähr derselben Steigung, so dass das überraschende Endresultat in einer auf die tiefe

35 Kristallisationstemperatur zurückzuführenden drastischen Reduktion des Wertes b* des Endproduktes besteht. Dieser Zusammenhang wird in Fig. 3 weiter verdeutlicht. Bis auf etwa 145°C ist die Farbe des Endproduktes (bzw. die Zunahme des Wertes b*

gegenüber dem Anfangswert) praktisch konstant. Unterhalb dieser Temperatur fällt der Wert b^* stark ab und erreicht bei etwa 105°C den Punkt, bei dem keine Farbverschlechterung durch den Festphasenprozess (Kristallisation und Nachkondensation) mehr feststellbar ist, d.h. bei dem die Farbe des Endproduktes
5 gleich gut ist wie diejenige des amorphen Rohmaterials. Bei noch tieferen Temperaturen tritt eine echte Farbverbesserung ein. Obwohl erfindungsgemäss, ist dieser Tieftemperaturbereich jedoch von geringerer wirtschaftlicher Bedeutung in Folge der
10 enormen Verlängerung der notwendigen Behandlungszeiten zum Erreichen des Endwertes der Hauptkristallisation.

In einem ergänzenden Beispiel wurde ein anderes PET-Flaschenrohgranulat mit einem Gehalt von 3,8 mol-% Diethylen-
15 glykol bei einem kontinuierlichen Materialdurchsatz von 40 kg/h mit zwei verschiedenen Kristallisationstemperatureinstellungen gefahren (Tabelle 3). Die Nachkondensationsbedingungen waren konstant (Temperatur 210 °C, totale Reaktionszeit 10 Stunden). Die Wirbelbetten für die Kristallisation wurden mit Luft
20 betrieben, während die restlichen Apparate (Vorerhitzer, Reaktor und Kühler) in einem Inertgaskreislauf (Stickstoff mit katalytischer Reinigung) integriert waren. Die Farbmessungen bestätigten wiederum die erfindungsgemässe Reduktion des Gelbwertes. Die Farbverbesserung bei 120°C Kristallisations-
25 temperatur im Vergleich mit 160°C betrug - bezogen auf das Endprodukt - ca. 1,1 b^* -Einheiten. Nach der Kristallisation betrug die Differenz ca. 2 b^* -Einheiten. Diese Resultate sind in Uebereinstimmung mit Fig. 2 und Fig. 3 und zeigen, dass das
30 Verfahren nicht auf eine spezielle Polyestersorte oder eine bestimmte Apparatur beschränkt ist.

Tabelle 3

Apparat	Verweilzeit t (h)	Nr. 9				Nr. 10			
		T _{Material} (°C)	K (Gew-%)	I.V. (dl/g)	b* (D65/10)	T _{Material} (°C)	K (Gew-%)	I.V. (dl/g)	b* D65/10
amorphes Rohgranulat		25	5,0	0,627	-1,05	25	5,5	0,625	-1,05
		150	42,6	0,619	-0,03	120	36,3	0,622	-2,21
Vorkri- stallisa- tor	1,0								
Kristal- lisator	0,7	<u>160</u>	42,4	0,619	<u>0,00</u>	<u>120</u>	36,6	0,617	<u>-2,03</u>
Vorer- hitzer	2,5	210	53,5	0,683	0,81	210	54,8	0,666	-0,59
Reaktor	7,5	210	56,4	0,831	1,35	210	57,7	0,840	0,10
Kühler	2,5	30	57,0	0,842	1,26	30	58,3	0,834	0,19

Ansprüche

1. Verfahren zur Reduktion des Gelbwertes von nachkondensiertem Polyestermaterial unter Verwendung üblicher kontinuierlich oder batchweise arbeitender Kristallisations- und Nachkondensationsapparaturen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation bei einer Temperatur von weniger als 145°C erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisationstemperatur 105°C bis 125°C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisationsdauer so gewählt wird, dass eine annähernd konstante und dem Temperaturniveau entsprechende Materialdichte erreicht wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation mit Luft durchgeführt wird.

1/3

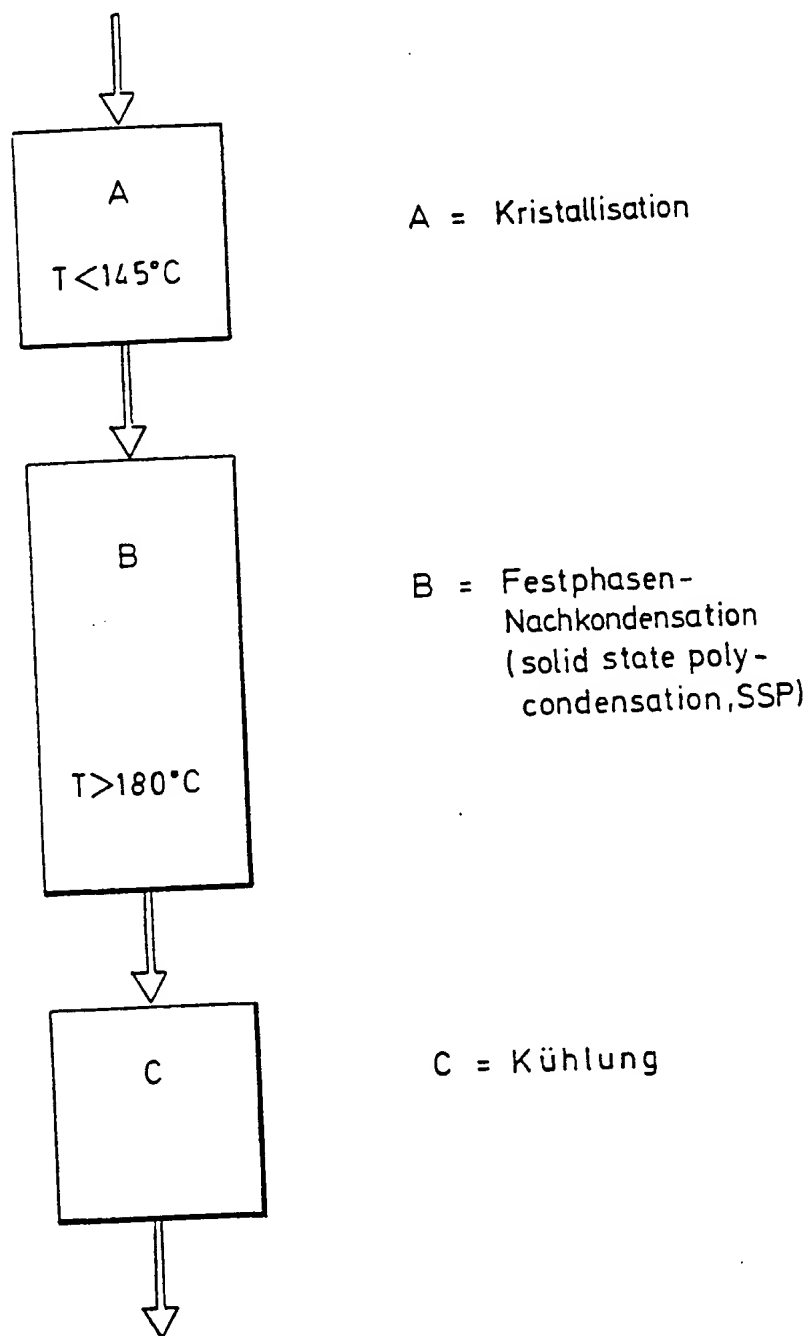


Fig. 1

2/3

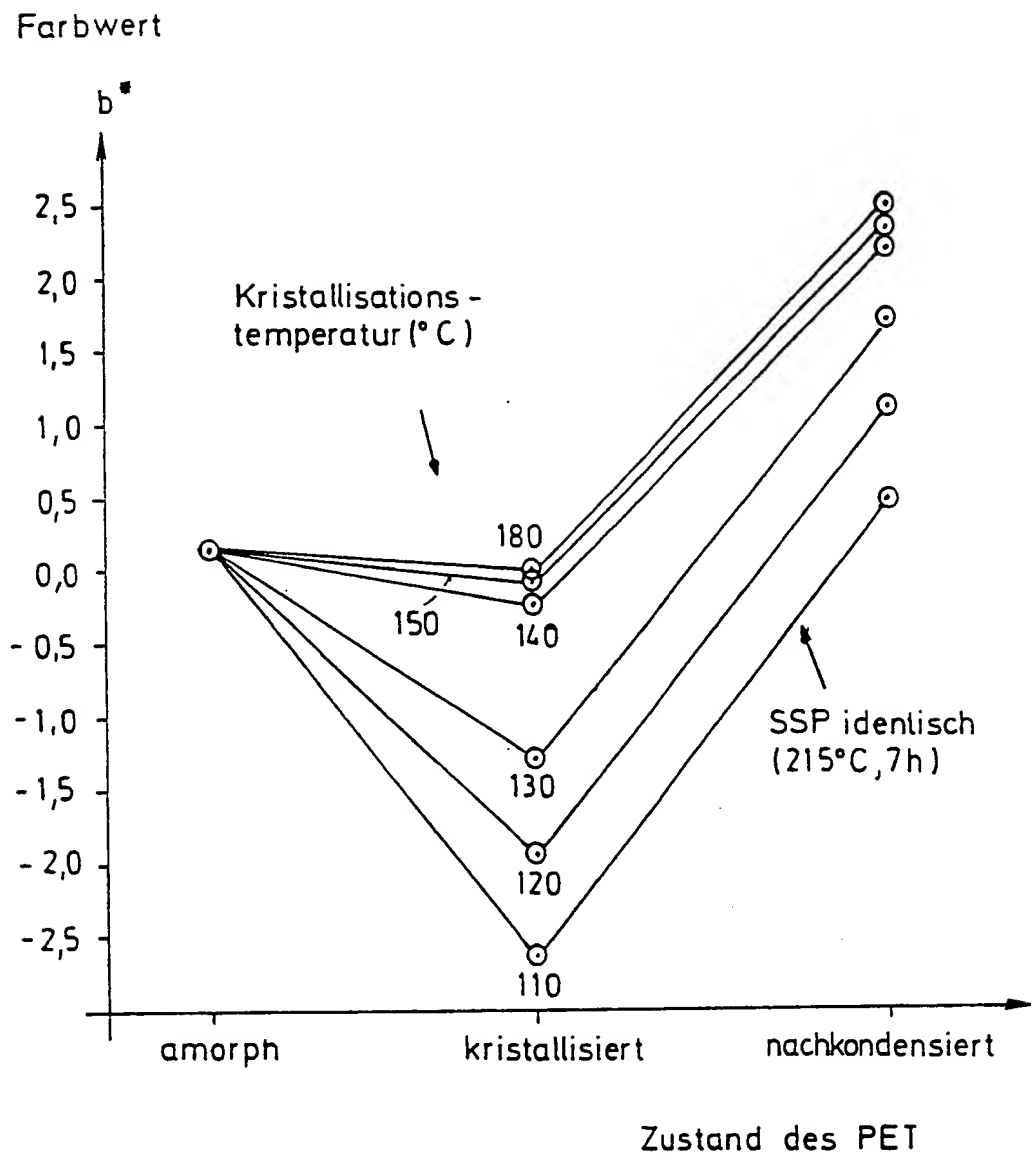


Fig.2

3/3

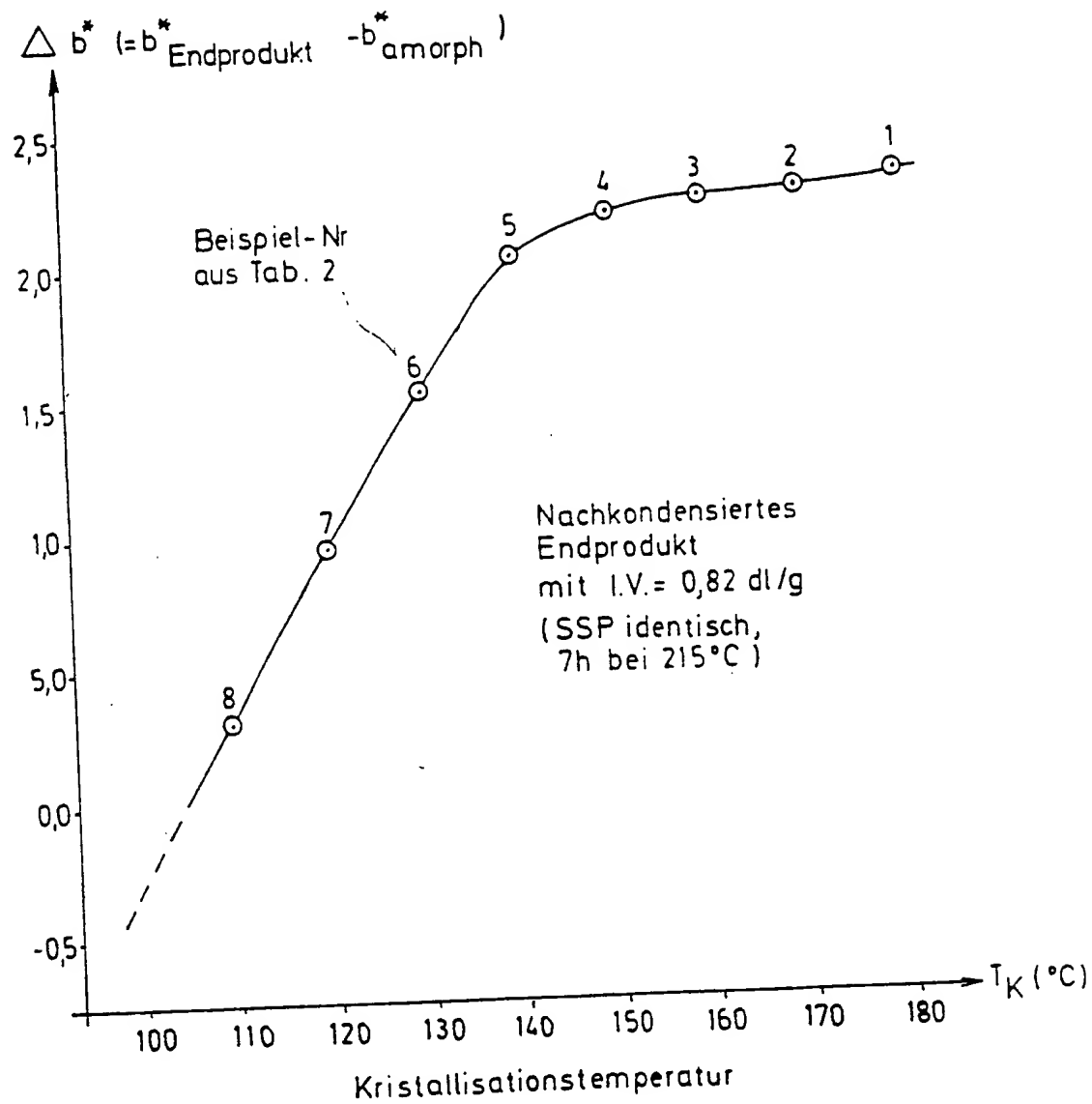


Fig. 3

PCT/CH 93/00157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵: C 08 G 63/80; C 08 G 63/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵: C 08 G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, No: 88 (C-276) 17 April 1985 & JP, A, 59 219 328 (TOYO BOSEKI KK) 10 December 1984 see abstract --	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, No: 50 (C-476) 16 February 1988 & JP, A, 62 199 616 (NIPPON ESTER CO LTD) 3 September 1987 see abstract --	1
X	CA, A, 849 098 (EASTMAN KODAK COMPANY) 11 August 1970 see claims 1-8 --	1-2
A	EP, A, 0 269 583 (COBARR S.P.A.) 1 June 1988 see claims 1-7 --	1
A	DE, A, 1 905 677 (SNIA VISCOSA) 9 October 1969 see claim 1 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 1993 (08.09.93)

Date of mailing of the international search report

17 September 1993 (17.09.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

CH 9300157
SA 75251

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 08/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA-A-849098		None	
EP-A-0269583	01-06-88	DE-A- 3786329	29-07-93
DE-A-1905677	09-10-69	BE-A- 727929	05-08-69
		CA-A- 940294	22-01-74
		FR-A- 2004707	28-11-69
		GB-A- 1257967	22-12-71
		US-A- 3544525	01-12-70

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08G63/80; C08G63/88		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 88 (C-276)17. April 1985 & JP,A,59 219 328 (TOYO BOSEKI KK) 10. Dezember 1984 siehe Zusammenfassung ---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 50 (C-476)16. Februar 1988 & JP,A,62 199 616 (NIPPON ESTER CO LTD) 3. September 1987 siehe Zusammenfassung ---	1
X	CA,A,849 098 (EASTMAN KODAK COMPANY) 11. August 1970 siehe Ansprüche 1-8 ---	1-2
-/--		
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
08. SEPTEMBER 1993	17. 09. 93	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	DECOCKER L.	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1993)

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 269 583 (COBARR S.P.A.) 1. Juni 1988 siehe Ansprüche 1-7 ---	1
A	DE,A,1 905 677 (SNIA VISCOSA) 9. Oktober 1969 siehe Anspruch 1 -----	1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

CH 9300157
SA 75251

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08/09/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CA-A-849098		Keine	
EP-A-0269583	01-06-88	DE-A- 3786329	29-07-93
DE-A-1905677	09-10-69	BE-A- 727929	05-08-69
		CA-A- 940294	22-01-74
		FR-A- 2004707	28-11-69
		GB-A- 1257967	22-12-71
		US-A- 3544525	01-12-70

EPO FORM P0013

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82